

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56002804 A**

(43) Date of publication of application: 13 . 01 . 81

(51) Int. Cl

B01D 13/04
C08J 9/28

(21) Application number: **54077843**

(22) Date of filing: 19 . 06 . 79

(71) Applicant: **NITTO ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **KAMIBAYASHI MASAHIRO**
IWAMA AKIO
ICHINOSE TAKASHI

(54) **PREPARATION OF SELECTIVELY PERMEABLE
MEMBRANE**

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a selectively permeable membrane suitable for ultrafiltration membrane by a method wherein a dope consisting of an organic solvent contg. aromatic polyamide and dimethyl sulfoxide is coated on a supporting substrate, then polyamide is coagulated to form a membrane.

CONSTITUTION: An aromatic polyamide having repeated units represented by the formula (e.g. 1,3-phenylene) and about 0.3W2.0 intrinsic viscosity at 30°C is prepared. A supporting substrate is coated with a dope consisting of 100pts.wt. of this aromatic polyamide, 15W90pts.wt. of an inorganic swelling agent (e.g. LiCl) consisting of one or more kinds among halogenides, nitrates, and sulfates of alkali (earth) metals, 280W1,200pts.wt. of dimethyl sulfoxide, and one or more kinds of organic solvent such as N-methylpyrrolidone. The coated substrate is coagulated in water or a solvent consisting essentially of water at about 0W80°C so that a membrane is formed to obtain the desired selectively permeable membrane.

(-R₁-X₁-R₂-X₂-)

(但し、R₁及びR₂はそれぞれ独立に二価の芳香族基を示し、X₁及びX₂はそれぞれ独立にアミド結合を示す。)

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—2804

⑤ Int. Cl.³
B 01 D 13/04
C 08 J 9/28

識別記号

庁内整理番号
7433—4D
7365—4F

⑬ 公開 昭和56年(1981)1月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 選択性透過膜の製造方法

茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑯ 特 願 昭54—77843

⑰ 発 明 者 一瀬尚

⑱ 出 願 昭54(1979)6月19日

茨木市下穂積1丁目1番2号日

⑲ 発 明 者 上林政博

東電気工業株式会社内

茨木市下穂積1丁目1番2号日

⑳ 出 願 人 日東電気工業株式会社

東電気工業株式会社内

茨木市下穂積1丁目1番2号

㉑ 発 明 者 岩間昭男

㉒ 代 理 人 弁理士 牧野逸郎

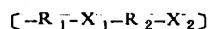
明 細 書

1. 発明の名称

選択性透過膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(但し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に二価の芳香族基を示し、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立にアミド結合を示す。)

で表わされる繰返し単位からなる芳香族ポリアミドと、このポリアミド100重量部に対してアルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩及びこれらの二種以上の混合物から選ばれる無機膨潤剤15～90重量部と、上記ポリアミド100重量部に対してジメチルスルホキシド280～1200重量部と、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチレンホスホルアミド及びこれらの二種以上の混合物から選ばれる有機溶剤とからなるドープを適宜の支持基材に塗布し、

(1)

次いで水又は水を主成分とする溶剤中にて上記ポリアミドを凝固させ、製膜することを特徴とする選択性透過膜の製造方法。

(2) 芳香族ポリアミドが実質的に式



で表わされる繰返し単位からなり、且つ、全フェニレン基のうちm-フェニレン基が70モル%以上であり、p-フェニレン基が30モル%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の選択性透過膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は選択性透過膜に関し、詳しくは限外ろ過膜として好適に用いることができる芳香族ポリアミド選択性透過膜に関する。

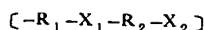
一般に、溶液やエマルジョン、サスペンションのような液体混合物の中の特定の成分を選択的に透過させる膜を選択性透過膜と呼んでいるが、これらの中で限外ろ過膜はコロイド、タンパク質、合成高分子物質、微生物等を含む溶液やエマルジ

(2)

オンからその溶媒や分散媒を分離することができるので、工場排水の処理、下水浄化、食品、医薬製造、発酵等の分野における精製、濃縮工程に用いられている。

このような選択性透過膜としては、従来、大きい透過速度と排除率とを有する酢酸セルロースを素材とするものが主として用いられているが、耐熱性、耐化学薬品性、機械的強度等において必ずしも十分でないために、近時、これらの点ですぐれる芳香族ポリアミドを素材とする選択性透過膜が提案されている。一般に、選択性透過膜が膜分離処理に実用されるためには、その透過膜が溶媒や分散媒に対して大きい透過速度を有すると共にその溶質や分散質に対して大きい排除率を有しなければならないが、この透過速度と排除率とは相反する関係にあつて、排除率を高めようとすれば透過速度をある程度、犠牲にせざるを得ない。従つて、従来より提案されている芳香族ポリアミド膜には大きい透過速度と大きい排除率を兼ね備えているものがなく、実用化には尚、難点がある。

(3)



(I)

(但し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に二価の芳香族基を示し、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立にアミド結合を示す。)

で表わされる繰返し単位からなる芳香族ポリアミドと、このポリアミド100重量部に対しでアルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩及びこれらの二種以上の混合物から選ばれる無機膨潤剤15～90重量部と、上記ポリアミド100重量部に対してDMSO280～1200重量部と、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチレンホスホルアミド及びこれらの二種以上の混合物から選ばれる有機溶剤とからなるドープを適宜の支持基材に塗布し、次いで水又は水を主成分とする溶剤中にて上記ポリアミドを凝固させ、製膜することの特徴とする。

本発明において用いられる芳香族ポリアミドは前記一般式で表わされる繰返し単位からなり、 R^1

(5)

特開昭56-2804(2)

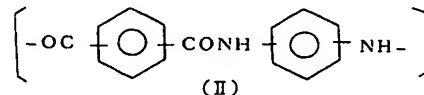
特に、従来の芳香族ポリアミド膜は膜表面の所謂スキン層の孔径分布幅が広く、溶質の分子量に対する分画性の低い点が、透過速度を損なわないで排除率を高めることのできない理由であるといえる。

本発明者らは芳香族ポリアミド膜における上記した問題を解決すべく、鋭意、研究した結果、芳香族ポリアミド膜の製造において、従来、この重合体を含有する製膜溶液(以下、ドープという。)のための溶剤(以下、ドープ溶剤という。)の一つとしてしか考えられていないジメチルスルホキシド(以下、DMSOという。)のドープの物性に対する顕著な影響から、ドープへの一種の添加剤又は変性剤として把握し、芳香族ポリアミドに対して特定された量をドープ中に存在させることによつて、大きい透過速度を維持しつつ、排除率を高めた芳香族ポリアミド膜を製造することができるを見出し、本発明に至ったものである。

本発明による選択性透過膜の製造方法は、一般式

(4)

及び R^2 としては、例えば、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、3,3'-ビフェニレン、4,4'-ビフェニレン、1,4-ナフチレン、1,5-ナフチレン、1,6-ナフチレン、4,4'-オキサジフェニレン、4,4'-メチレンジフェニレン、4,4'-カルボニルジフェニレン、3,3'-ズルホニルジフェニレン等を挙げることができ、これら芳香族基はその水素の一部をハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホン酸基、低級アルキル基等で置換されていてもよい。これらの芳香族ポリアミドのなかで、本発明においては、実質的に次式



で表わされる繰返し単位からなるものが好ましく用いられ、特に、全フェニレン基のうちm-フェニレン基が70%以上、p-フェニレン基が30%以下であるものが好ましく用いられる。

上記のような芳香族ポリアミドは、例えば、特公昭35-13247号特公昭35-14399号に開示

(6)

されている方法によつて製造することができる。
通常、ジカルボン酸塩化物とジアミンとをジメチルアセトアミドのような溶剤中、低温度で縮合重合させる。このようにして得られる芳香族ポリアミドは、出発物質、反応条件等によつて異なるが一般に30℃の温度において極限粘度(溶剤N-メチル-2-ピロリドン、以下、NMPという。)が0.3~2.0程度である。本発明においては、得られる透過膜が十分な機械的強度を有するように、0.9~2.0の極限粘度を有する芳香族ポリアミドが好ましく用いられる。

本発明においては、ドーブ溶剤としては芳香族ポリアミドを溶解し、且つ、水と相溶し得るNMP、ジメチルホルムアミド(以下、DMFという。)、ジメチルアセトアミド(以下、DMACという。)、ヘキサメチレンホスホルアミド又はこれらの二種以上の混合物が用いられ、ドーブ中の芳香族ポリアミド濃度(以下、ドーブ濃度という。)は、通常、5~30重量%、好ましくは8~20重量%である。ドーブ濃度が低すぎると、得られる透過

(7)

中の芳香族ポリアミド100重量部当り、15~90重量部であり、好ましくは30~80重量部である。無機膨潤剤の使用量が多すぎると、ドーブの溶解状態を悪くする傾向があると共に、得られる膜が選択的分離能に劣るようになり、一方、少なすぎるときは、芳香族ポリアミドのドーブ溶液中への溶解度が小さくなって、製膜が困難になるうえに、得られる透過膜の透過速度が小さくなる傾向があるからである。

DMSOは、ドーブを構成する芳香族ポリアミド100重量部当り280~1200重量部、好適には300~800重量部用いられる。驚くべきことに、DMSOが、ドーブ塗布支持基材を凝固溶剤に浸漬したときの芳香族ポリアミドの凝固性に大きい影響を及ぼすことが見出された。即ち、DMSOを芳香族ポリアミドに対して上記の範囲で用いたとき、芳香族ポリアミドが凝固溶剤中で速やかに凝固することが見出されたのである。換言すれば、芳香族ポリアミドがドーブ溶剤に均一に溶解している状態を比較的保ちつつ、速やかに凝固して、膜構

(9)

膜が選択的分離能に劣るようになり、一方、ドーブ濃度が高すぎると、支持基材上に均一に塗布することが困難となるばかりでなく、得られる透過膜の透過速度が小さくなるからである。ドーブ濃度と関連して、ドーブの支持基材への塗布時の粘度は通常、20~5000ポイズ(20℃)、好ましくは50~1000ポイズ(20℃)に調整される。

本発明においては、ドーブを構成する添加剤として無機膨潤剤とDMSOとが用いられる。無機膨潤剤はアルカリ金属及びアルカリ土類金属、好ましくはリチウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム及びマグネシウムのハロゲン化物、特に塩化物と臭化物、硝酸塩、硫酸塩及びこれらの二種以上の混合物から選ばれる。具体的には塩化リチウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、臭化カリウム、硝酸リチウム、硝酸カリウム、硫酸マグネシウム等が例示される。

これら無機膨潤剤の使用量はドーブ溶剤、ドーブ濃度によつても異なるが、一般的にはドーブ

(8)

造についていえば、その表面膜が迅速に、且つ、均一に形成される。この結果、本発明の方法によれば、スキン層は孔径分布幅の著しく小さい微孔構造を有することとなるので、溶質の分子量に対する分画性が高く、従つて、ある大きさ以上の溶質の排除率が高い限外透過膜が得られるのである。

一方、DMSOの添加量が少なすぎるとき、及び添加剤として用いないときには、芳香族ポリアミドの浸漬溶剤中における凝固速度が小さいために、凝固の過程で膜表面が不均一な構造を有することとなつて、孔径分布幅の広いスキン層をもつ膜しか得られないのである。

一般に、芳香族ポリアミドのドーブ溶剤の溶解度は、溶剤の種類のみならず、ドーブ中の無機膨潤剤の含量にも依存する。DMSOの添加量が余りに多いと、ドーブ濃度を製膜に適する程度に十分大きくしたときにはドーブの溶解状態が悪くなる。そのために芳香族ポリアミドのドーブへの溶解を助ける無機膨潤剤の添加量を必要以上に増せば、前記した不都合が生じる。従つて、本発明の方法

(10)

においては、添加剤 DMSO 及び無機膨潤剤の添加量は相互に関連し合つて臨界的である。本発明の方法は、ドープ組成に一定のバランスを与えることにより初めて、前記したように、得られる透過膜の透過速度を損なうことなく、むしろ、改善しつつ、その分画性を著しく高めて、大きい排除率の透過膜を得ることに成功したものである。

後に説明する実施例と比較例とを比較すれば明らかなように、例えば、分子重量 20000 のポリエチレングリコール水溶液を処理した場合、DMSO を添加剤として含まないドープから得た限外透過膜は、精々 85～87% の排除率を有するにすぎないのに対して、本発明に従つて得られた膜は 90% 以上、好ましい場合には約 94% もの排除率を有する。この排除率における差は、実用的な限外透過において極めて重要である。しかも、透水速度についても、本発明による膜の方がすぐれているから、本発明による膜の優位性が明らかである。

ドープは通常、15～35℃程度の室温域で支持基材上に塗布される。このドープ塗布支持基材

(11)

は、芳香族ポリアミドが凝固溶剤中で凝固後は、容易にこれらの支持基材から剥離されるので、それぞれシート状及び管状の透過膜が得られる。また、支持基材としてポリエステル繊維、アクリル繊維等の有機質繊維や、ガラス繊維、炭素繊維等の無機質繊維からなる織布又は不織布のシート状及び管状の支持基材を用いることにより、これら支持基材上に一体的に製膜された複合透過膜を得ることができる。更に、ドープを中空の紡糸口金から凝固溶剤中に押出すことにより、中空糸状の透過膜を得ることもできる。

本発明の方法においては、ドープを支持基材に塗布した後、このドープを加熱し、ドープ溶剤の一部を強制的にドープ表面から蒸発させ、次いで、凝固溶剤中に浸漬することができる。この加熱処理は、通常、ドープ塗布面に 50～200℃の熱風を、例えば 1～120 秒間送ることによつて行なうことができる。

本発明の方法においては、また、以上のようにして得られた選択性透過膜の高温度における機械

(12)

は、塗布後、一般的には数分以内に、例えば 5 分以内に、凝固溶剤と接触される。ドープ塗布後、余りに長時間放置すると、得られる透過膜が選択分離能に劣るようになるからである。凝固溶剤は、芳香族ポリアミドを溶解せず、且つ、ドープ溶剤及び DMSO と相溶性を有し、無機膨潤剤を溶解し得ることが必要である。かかる凝固溶剤としては水が最も好ましく用いられるが、メタノール、エタノール、アセトン、エチレングリコールやこれらと水との混合溶剤も用いることができる。

凝固成形温度は特に限定されないが、一般的には凝固溶剤の沸点未満の温度で行なわれる。水を凝固溶剤とするときには、通常、0～80℃、好ましくは 0～50℃の温度である。凝固成形に要する時間は凝固溶剤やその温度によつても異なるが、通常、1～10 時間である。

ドープを塗布すべき支持基材は特に限定されない。ガラス、ステンレス、アルミニウム、ポリプロピレン、ポリエチレン等で例示される平滑な表面を有する板や管を支持基材として用いたときに

(13)

的強靱性を向上させる等の目的のために、製膜後、100～400℃の温度で 5 秒乃至 30 分程度熱処理することができる。この処理は透過膜を加熱した空气中に置いたり、或いは加熱した水やグリセリンに浸漬することによつて行なわれる。処理時間は、処理温度が高ければ短時間でよく、低ければ長時間とする。

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は何らこれら実施例に限定されるものではない。

尚、以下の実施例において膜特性は次のようにして評価した。即ち、透過膜を加圧式フィルターホルダーに装着し、窒素雰囲気下に、純水の場合には 1 Kg/cm²、ポリエチレングリコール（以下、PEG という。）水溶液（濃度 5000 ppm）の場合には 4 Kg/cm² の操作圧でそれぞれ供給し、次式で定義される透過速度及び排除率を求めた。

$$\text{透過速度} = \frac{\text{透過水量 (ml)}}{\text{有効膜面積 (cm}^2\text{)} \times \text{透過時間 (分)}}$$

$$\text{排除率} = \left(1 - \frac{\text{透過液中の PEG 濃度}}{\text{供給液中の PEG 濃度}} \right) \times 100 (\%)$$

(14)

また、透過膜の空孔率は膜の含水率より求めた。

実施例 1

ドーブ溶剤 DMAC 10 重量部、流加剤 DMSO 71 重量部及び塩化リチウム 7 重量部からなる均一な溶液に、前記一般式で表わされる繰返し単位からなり、*m*-フェニレン基が 70 モル%、*p*-フェニレン基が 30 モル%であり、且つ 30℃における NMP 溶液の極限粘度が 1.83 である芳香族ポリアミド（以下、PA という。）12 重量部を加え、完全に溶解させてドーブを調製した。このドーブを室温にてガラス板上に流延塗布し、直ちに 20℃の水に投入し、24 時間浸漬して、厚さ 150 μ、空孔率 89% の限外透過膜を得た。膜物性を下表に示す。

実施例 2～6

DMAC をドーブ溶剤とし、ドーブ組成の異なるドーブから実施例 1 と全く同様にして、種々の限外透過膜を得た。ドーブ組成及び得られた膜の物性を下表に示す。

実施例 7

(15)

比較例 3～4

ドーブ溶剤としてそれぞれ NMP 及び DMF を用いた以外は、比較例 1 と全く同様にして、表に示す物性を有する限外透過膜を得た。

実施例 9

実施例 1 で得られた限外透過膜について、種々の分子量の PEG 水溶液に対する透過速度と排除率を調べた。比較例 2 で得られた膜に併せ、それぞれ第 1 図及び第 2 図に示す。実線は本発明の方法による膜を、また、点線は比較例の膜をそれぞれ示す。本発明による膜が溶質の分子量に対する分画性にすぐれ、且つ、大きい透水速度を有することが明らかである。

(17)

ドーブ溶剤として NMP を用い、下表に示す組成のドーブを用いた以外は、実施例 1 と全く同様に製膜した。得られた膜の物性を下表に示す。

実施例 8

ドーブ溶剤として DMF を用い、下表に示す組成のドーブを用いた以外は、実施例 1 と全く同様に製膜した。得られた膜の物性を下表に示す。

比較例 1

DMAC^A 50 重量部、DMSO 33 重量部及び塩化リチウム 5 重量部とからなる溶液に PA 12 重量部を完全に溶解させてドーブを調製し、実施例 1 と全く同様にして、表に示す物性を有する限外透過膜を得た。本発明による限外透過膜と比較して、純水透過速度及び分子量 20000 の PEG に対する排除率が劣ることが明らかである。

比較例 2

DMAC 81 重量部及び塩化リチウム 7 重量部とからなる溶液に PA 12 重量部を完全に溶解させてドーブを調製し、実施例 1 と全く同様にして、表に示す物性を有する限外透過膜を得た。

(16)

	ドープ組成 (重量%)				膜 厚 (μ)	空孔率 (%)	純水透過速度 ($\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$)	P E G 水 溶 液			
	P A	溶 剤 [*]	DMSO	L i C l				分子量 20000 透水速度 ($\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$)	20000 排 除 率 (%)	分子量 6000 透水速度 ($\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{分}$)	6000 排 除 率 (%)
実施例 1	12	10	71	7	150	89	0.71	0.08	94.0	0.34	1.8
" 2	12	15	66	7	150	89	0.79	0.08	93.5	0.38	1.0
" 3	12	20	61	7	150	89	0.57	0.07	92.3	0.36	1.0
" 4	12	10	73	5	150	89	0.36	0.07	91.0	0.34	1.3
" 5	12	15	68	5	150	88	0.28	0.07	91.0	0.35	1.0
" 6	12	20	63	5	150	88	0.22	0.07	91.0	0.24	5.0
" 7	12	20	61	7	150	89	0.60	0.08	91.8	0.34	1.0
" 8	12	20	61	7	150	89	0.74	0.09	93.1	0.42	1.0
比較例 1	12	50	33	5	150	87	0.09	0.07	86.5	0.20	10.0
" 2	12	81	0	7	150	87	0.07	0.06	86.0	0.19	11.7
" 3	12	81	0	7	150	87	0.09	0.07	84.7	0.17	9.6
" 4	12	81	0	7	150	88	0.20	0.07	86.9	0.23	1.5

(注)*) 実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 の溶剤は DMAC、実施例 7 及び比較例 3 の溶剤は NMP、実施例 8 及び比較例 4 の溶剤は DMF である。

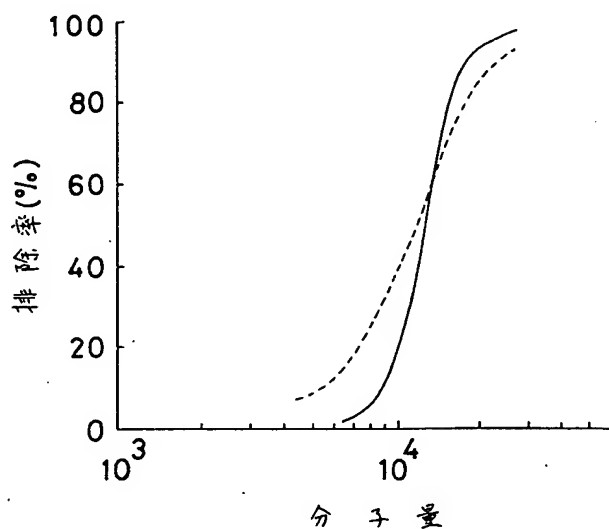
08

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は、それぞれ種々の分子量のポリエチレングリコール水溶液を処理した場合の透水速度と排除率を示し、実線は本発明の方法により得た限外ろ過膜を示し、点線は比較例である。

特許出願人 日東電気工業株式会社
代 理 人 弁理士 牧 野 逸 郎

第 1 図



第 2 図

